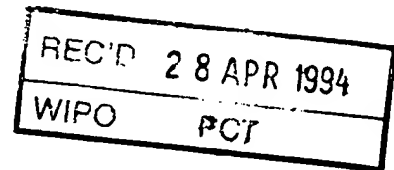


08/32565

PRIORITY DOCUMENT



Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in 6700 Ludwigshafen hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo"

am 30. März 1993 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole D 06 P 1/22 und D 06 P 3/60 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. Dezember 1993
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

P 43 10 122.4

Röske

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo, dadurch gekennzeichnet, daß man hierfür eine wäßrige Lösung von durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo verwendet und diesen nach dem Aufziehen auf das Textilmaterial in üblicher Weise durch Luftoxidation wieder in die Pigmentform überführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukoindigolösung 10 bis 35 Gew.-% Leukoindigo enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukoindigolösung 2 bis 10 Gew.-% Alkali enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukoindigolösung 2 bis 10 Gew.-% Natriumhydroxid enthält.

Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo.

- 10 Indigo stellt einen seit langer Zeit bekannten Küpenfarbstoff dar, der zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial, insbesondere von Baumwoll-Kettgarnen für Blue-denim-Artikel eingesetzt wird.
- 15 Zum Färben muß der wasserunlösliche Indigo zunächst durch Reduktion (Verküpen) in die wasserlösliche Leukoform überführt werden, die dann nach dem Aufziehen auf das zu färbende Material wieder zum Pigment oxidiert wird.
- 20 Bei den üblichen Färbeverfahren wird Indigo in einem dem Färbebad vorgelagerten Behälter in alkalischem Medium durch Zugabe von anorganischen Reduktionsmitteln wie Natriumdithionit und Thioharnstoffdioxid oder auch organischen Reduktionsmitteln wie Hydroxyaceton verküpt. Zusätzliche maschinenabhängige Anteile Reduktionsmittel werden während des Färbens verbraucht, da ein Teil des Leukoindigos durch den Luftkontakt in den Luftgängen und an der Färbebadoberfläche oxidiert wird und wieder verküpt werden muß, weshalb auch dem Färbebad geringe Mengen Reduktionsmittel zugesetzt werden.
- 30 Nachteilig bei der Verküpfung des Indigos mit den genannten Reduktionsmitteln ist die hohe Belastung des Färbeabwassers durch Sulfat (etwa 3500 bis 5000 mg/l, gemessen im Abwasser einer Indigofärberei) im Fall von Natriumdithionit bzw. durch Sauerstoff verbrauchende Substanzen (CSB-Werte von ca. 8000 mg/l, gemessen im Abwasser einer Indigofärberei) im Fall von Hydroxyaceton. Zusätzlich erfordert die Reduktion z.B. mit Natriumdithionit einen hohen Alkalizusatz.
- 35 Weiterhin sind auch feste bis pastenartige Präparationen von Leukoindigo bekannt, die neben Alkali insbesondere von Zuckern abgeleitete Polyhydroxyverbindungen, insbesondere Melasse, als Stabilisatoren enthalten, die eine Oxidation zum Indigo verhindern sollen. Wenn diese Präparationen zum Färben eingesetzt werden,
- 40 kann der Sulfatgehalt des Färbeabwassers zwar wirkungsvoll gesenkt werden, jedoch resultiert eine hohe Belastung des Abwassers durch gelöste organische Hydroxyverbindungen, gemessen als TOC
- 45

2

- (Total Organic Carbon), CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) oder BSB (Biologischer Sauerstoffbedarf); beispielsweise ergibt sich bei einer 60 gew.-%igen Leukoindigopräparation mit 25 Gew.-% Melasse ein CSB-Wert von etwa 8000 mg/l. Außerdem vermindert Me-
- 5 lasse die Reduktionswirkung des dem Färbebad zugesetzten Reduktionsmittels (vor allem von Natriumdithionit und Thioharnstoffdioxid) und stört die Einstellung des für das Färben optimalen pH-Wertes, so daß auf diese Weise nicht zufriedenstellende Ergebnisse, u.a. verwaschenes Warenbild und mangelnde Brillanz der
- 10 Färbung, erhalten werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, das Färben mit Indigo ohne die genannten Nachteile und in ökologisch vorteilhafter Weise zu ermöglichen.

- 15 Demgemäß wurde ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierfür eine wäßrige Lösung von durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo verwendet und diesen
- 20 nach dem Aufziehen auf das Textilmaterial in üblicher Weise durch Luftoxidation wieder in die Pigmentform überführt.

- Beim erfindungsgemäßen Färbeverfahren werden vorteilhaft wäßrige Leukoindigolösungen eingesetzt, wie sie bei der katalytischen Hy-
- 25 drierung von Indigo anfallen. Überraschend ist, daß diese Lösungen im Gegensatz zu alkalischen Lösungen von Indoxyl, der letzten Vorstufe bei der Indigosynthese, unter Luftausschluß stabil sind.

- Die Leukoindigolösungen enthalten in der Regel 10 bis 35, bevor-
- 30 zugt 10 bis 25 und besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% Leukoindigo.

- Der Alkaligehalt, insbesondere der Natriumhydroxidgehalt, beträgt im allgemeinen 2 bis 10, bevorzugt 4 bis 5 Gew.-%. Ist für die
- 35 Färbung ein höherer Alkaligehalt erwünscht, so kann dieser durch weitere Alkalizugabe zu der Leukoindigolösung oder zum Färbebad problemlos eingestellt werden.

- Die Löslichkeit des Leukoindigos in diesen Lösungen ist deutlich
- 40 höher als in den sog. Stammküpen oder Nachsatzküpen beim herkömmlichen Färben mit Indigo, die auf umständliche Weise durch Mischen von Wasser, pulverförmigem Indigo, Natronlauge und Natriumdithionit angesetzt werden, und liegt in der Regel bei > 200 g/l im Vergleich zu 80 bis 100 g/l in einer Stammküpe. Damit verrin-
- 45 gert sich das Dosiervolumen, und das Überlaufen von Färbebädern kann vermieden werden.

3

Die Herstellung der Leukoindigolösungen durch katalytische Hydrierung von Indigo kann in allgemein bekannter Weise erfolgen, insbesondere durch Reduktion eines alkalischen Indigoteigs (üblicherweise 10 bis 35 Gew.-% Indigo, 2 bis 10 Gew.-% Natriumhydroxid) unter Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator bei einem Wasserstoffdruck von im allgemeinen 2 bis 4 bar und einer Temperatur von in der Regel 60 bis 90°C.

- Nach anschließendem Klären wird die erhaltene Leukoindigolösung zweckmäßigerweise unter Luftausschluß und unter Inertgas, vorzugsweise unter einem Stickstoff-Druck von etwa 0,1 bar in Tanks abgefüllt. Um die Gefahr der Oxidation durch ungewollt hinzutretende Luft zu verringern, können zusätzlich etwa 0,05 bis 0,2 Gew.-% eines Reduktionsmittels und/oder einer Sauerstoff absorbierenden Substanz zugesetzt werden. Als Reduktionsmittel eignen sich dafür z.B. Natriumdithionit, Thioharnstoffdioxid, Sulfinäurederivate sowie organische Reduktionsmittel entsprechend den älteren deutschen Patentanmeldungen P 4208757.0 und P 4230870.4.
- Das Färben selbst kann in für das Färben mit Indigo üblicher Weise vorgenommen werden, wobei vorzugsweise kontinuierlich gearbeitet wird.

- Das Ansetzen der Stammküpe entfällt jedoch, stattdessen muß nur die Leukoindigolösung dem Färbebad zudosiert werden. Lediglich während des Färbevorgangs besteht wie beim herkömmlichen Verfahren ein geringer Bedarf an zusätzlichem Reduktionsmittel (z.B. Natriumdithionit), um den durch Luftkontakt in den Luftgängen und an der Oberfläche des Färbebads entstehenden Indigo wieder zu reduzieren. Die hierfür erforderliche Menge an Hydrosulfit entspricht jedoch nur einem Drittel bis der Hälfte der bei herkömmlicher Arbeitsweise benötigten Menge.

- Nach Abquetschen und Luftoxidation kann die Färbung dann wie üblich durch Waschen und Trocknen fertiggestellt werden.

- Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens werden brillante, dem herkömmlichen Färben mit Indigo vergleichbare Färbungen in einer die Umwelt deutlich geringer belastenden Weise erhalten.
- Durch den nur geringen Bedarf an Natriumdithionit ergeben sich eine niedrige Sulfatbelastung des Abwassers von ca. 1500 mg/l und ein entsprechend verringerter Verbrauch an Natriumhydroxid. Eine Abwasserbelastung durch oxidierbare organische Substanzen wie bei der Verwendung von durch Melasse stabilisierten Leukoindigopräparationen entfällt. Ein weiterer verfahrenstechnischer Vorteil besteht in einer höheren Flexibilität in der Produktion, da im Gegensatz zur Verwendung von unverküptem Indigo keine auf den je-

4

weiligen Artikel und die zu färbende Menge abgestimmte Stammküpe hergestellt werden muß. Vielmehr können gleichzeitig mehrere Färbearbeiten mit unterschiedlichen Produktionen aus einem Vorratstank mit Leukoindigolösung bedient werden.

5

Beispiele

Beispiel 1

10 Kontinuierliches Färben in einer Breitfärbearbeitung

Garn:	Baumwollgarn
Garnfeinheit:	Nm 12 (12 km/kg Garn)
Anzahl der Fäden:	4080
15 Geschwindigkeit:	35 m/min
Indigoeinsatz:	2 % (bezogen auf das Garngewicht)
Garndurchsatz:	11,7 kg/min
Partiellänge:	23 000 m
Färbebadvolumen:	1500 l

20

Das Färbebad (1500 l; 7 g/l Leukoindigo) wurde durch Mischen von 1200 l Wasser, 3 l Natronlauge 38° Bé, 3 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) und 52,5 kg 20 gew.-%iger wäßriger Leukoindigolösung mit einem Natriumhydroxidgehalt von 4,8 Gew.-% angesetzt.

25

Während des Färbens wurden Leukoindigolösung, Natronlauge und Hydrosulfit dem Verbrauch entsprechend nachdosiert.

Nach dem Färben wurde das Garn in der üblichen Weise gespült und 30 weiterbehandelt.

Farbton, Echtheiten und Warenbild nach dem Waschen der konfektionierten Teile entsprachen dem Standard.

35 Bei einem Spülwasserverbrauch von 3000 l/h ergab sich im Abwasser eine Sulfatkonzentration von 1,5 g/l.

Vergleichsbeispiel 1 A

40 Die Färbung wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung von pulverförmigem Indigo (99 gew.-%ig) durchgeführt.

Dabei wurden 1000 l Nachsatzküpe folgendermaßen angesetzt:

45 650 l Wasser, 1 kg eines handelsüblichen Dispergiermittels (in 10 l heißem Wasser gelöst), 68 kg Indigo und 100 l Natronlauge 38° Bé wurden unter Rühren gemischt. Nach Auffüllen mit Wasser auf

5

900 l wurden 67 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) in 10 min zugegeben. Nach Auffüllen mit Wasser auf 1000 l wurde 3,5 h bei Raumtemperatur verküpt.

- 5 Das Färbebad wurde wie in Beispiel 1, jedoch unter Zusatz von 154 l der Nachsatzküpe angesetzt.

Es wurde eine gleichwertige Färbung erhalten, jedoch lag die Sulfatbelastung des Abwassers bei 5,2 g/l.

10

Vergleichsbeispiel 1 B

Die Färbung wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung von einer durch Melasse stabilisierten 60 gew.-%igen Leukoindigopräparation

- 15 (25 Gew.-% Melasse, 15 Gew.-% Natriumhydroxid) durchgeführt.

Das Färbebad (1500 l) wurde durch Mischen von 1200 l Wasser, 2 l Natronlauge 38° Bé, 3 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) und 17,5 kg der Leukoindigopräparation angesetzt.

20

Für 1000 l Nachsatzküpe wurden 114 kg der Leukoindigopräparation und 72 l Natronlauge 38° Bé verwendet.

Das Redoxpotential im Färbebad lag bei -620 mV im Gegensatz zu

- 25 -780 mV beim herkömmlichen Verfahren (Vergleichsbeispiel 1 A).

Es wurde kein dem Standard entsprechendes Färbeergebnis erhalten, nach dem Waschen der konfektionierten Teile ergab sich ein verwaschenes Warenbild.

30

Der CSB-Wert des Abwassers lag bei 8000 mg/l.

Beispiel 2

- 35 Kontinuierliches Färben in einer Kabelfärbanlage

Garn:	Baumwollgarn
Garnfeinheit:	Nm 12 (12 km/kg Garn)
Anzahl der Fäden:	8160 (24 Kabel à 340 Fäden)
40 Geschwindigkeit:	25 m/min
Indigoeinsatz:	2 % (bezogen auf das Garngewicht)
Garndurchsatz:	17 kg/min
Partielänge:	12 000 m
Färbebadvolumen:	24 000 l

45

6

Das Färbebad (24 000 l; 2 g/l Leuko-Indigo) wurde durch Mischen von 20 000 l Wasser, 36 l Natronlauge 38° Bé, 36 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) und 240 kg der Leukoindigolösung aus Beispiel 1 angesetzt.

5

Während des Färbens wurden Leukoindigolösung, Natronlauge und Hydrosulfit dem Verbrauch entsprechend nachdosiert.

Nach dem Färben wurde das Garn in der üblichen Weise gespült und
10 weiterbehandelt.

Farbton, Echtheiten und Warenbild nach dem Waschen der konfektionierten Teile entsprachen dem Standard.

15 Bei einem Spülwasserverbrauch von 9000 l/h ergab sich im Abwasser eine Sulfatkonzentration von 1,6 g/l.

Vergleichsbeispiel 2 A

20 Die Färbung wurde analog Beispiel 2 unter Verwendung des pulverförmigen Indigos aus Beispiel 1 A durchgeführt.

Dabei wurden 2000 l Nachsatzküpe analog Beispiel 1A durch Einsatz von 2 kg eines handelsüblichen Dispergiermittels, 134 kg Indigo,
25 244 l Natronlauge 38° Bé und 180 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) angesetzt.

Das Färbebad wurde wie in Beispiel 2, jedoch unter Zusatz von 716 l der Nachsatzküpe angesetzt.

30

Es wurde eine gleichwertige Färbung erhalten, jedoch lag die Sulfatbelastung des Abwassers bei 3,4 g/l.

35

40

45

Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo

5 Zusammenfassung

Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo, indem man hierfür eine wäßrige Lösung von durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo verwendet und diesen nach dem Aufziehen 10 auf das Textilmaterial in üblicher Weise durch Luftoxidation wieder in die Pigmentform überführt.

15

20

25

30

35

40

45